

FTIR

TALK LETTER

Vol. 44
April 2025



京都 平安神宮神苑。屋根付きの橋「橋殿」からは庭園が観賞できる。

遠赤外線FT-IRを用いたゼオライトのカチオンの状態観測 …… P. 2

赤外顕微鏡の検出器 …… P. 7

赤外スペクトル解析のポイントーカルボニル編（前編）ー …… P. 11

微小物の赤外顕微測定が可能な電子冷却MCT検出器 …… P. 16

遠赤外線 FT-IR を用いたゼオライトの カチオンの状態観測



東京科学大学 社会連携・DE&I本部 DE&I部門
野村 淳子

シンクロトロン光源や液体ヘリウムで冷却した特殊な検知器などを用いず、市販されているFT-IRにより、固体酸化物を測定対象として、遠赤外領域 ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) のスペクトルを得ることに成功した。具体的には、カチオン交換型ゼオライトの[アルカリ金属]—[格子酸素]の振動観測に加えて、分子性カチオン(アンモニウムやピリジニウムカチオン)の吸着・脱離挙動もin-situ測定によって確認した。本稿では、得られた結果を紹介し、さらにそれら知見により推測された「ゼオライトの固体酸触媒としての特異性」について議論する。

1. はじめに

通常のFT-IRで観測されているのは中赤外領域(波数範囲 $4600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$)で、それより高波数側を近赤外領域 ($20000\text{--}4600 \text{ cm}^{-1}$)、低波数側を遠赤外領域 ($400\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$)という。中赤外領域では分子の基準振動による吸収が見られるため、様々な研究分野で広く用いられており、近赤外領域では倍音や結合音が観測され、食品・農業など多様な分野での成分分析や品質管理のツールとしての役割を果たしている。一方で、遠赤外領域では非常に弱い「相互作用」のエネルギーに相当する吸収を観測することができる。例えば、固体表面に分子が吸着した際には、その分子が気相にいた際に持っていた並進運動と回転運動の自由度が失われ、代わって図1に示したような吸着に由来する3つの振動が現れる^[1,2]。この「吸着」という弱い相互作用に起因する振動エネルギーの吸収が、遠赤外領域に現れる。したがって、固体触媒の活性点と吸着分子の相互作用の強さを調べる方法としては、従来行われているプローブ分子の内部振動(図1では吸着したCOのCO伸縮振動)を観測するよりも直接的で、理想的である。しかしこの手法は様々な理由から、ほとんど利用されてこなかった(後述)。

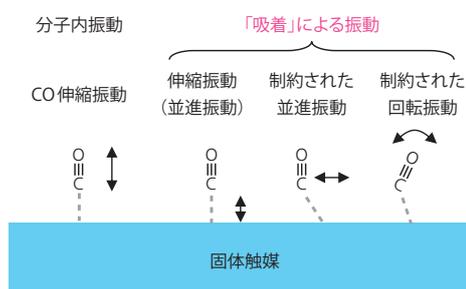


図1 吸着したCOの振動モード

ゼオライトはシリカ (SiO_2) を主成分とした結晶性多孔質材料で、シリコン (Si) の一部がアルミニウム (Al) に同型置換したアルミノシリケートは代表的な固体酸触媒として知られ、H-ZSM-5に代表されるように、主に石油化学産業で実用触媒として用いられている。酸触媒活性種は、AlとSiに橋かけ結合した酸素 (O) の上に存在するプロトンで、室温付近では酸性水酸基(酸性OH基)として赤外 (IR) 分光法で明瞭に観測することができる(図2)。固体触媒の研究ではIR法を用いてこれまで、酸性OH基と吸着分子の相互作用や^[3-5]、酸性OH基から吸着分子にプロトンが取り込まれる反応の詳細な観測^[6,7]、および触媒反応全体の機構に関して様々な知見が得られてきた^[8-10]。それら一連の研究の中で著者らは、酸触媒反応においてゼオライトが他の金属酸化物と一線を画す理由に注視し、高温でのプロトンホッピング^[11]や、Alに結合した酸性OH基を形成しない格子酸素の塩基性を検討した結果^[12]、ゼオライトではその細孔構造に由来した「電荷の非局在化」が起きやすいのではないかと推測した。実際に、昔のゼオライト研究者は「Al近傍に存在するカチオンがH+の場合は酸性OH基として共有結合を形成しているが、アルカリ金属交換型ゼオライトでは、アルカリ金属は格子全体の負電化によって安定化されている」というのを、口伝で何度か耳にした。この点を明らかにするため、プロトン型ゼオライトのOH基を観測するよう

に、アルカリカチオンと格子酸素の結合を直接観測することに挑んだ^[13]。「挑んだ」というのは、[アルカリ金属]—[格子酸素]の振動は、遠赤外領域に現れることが知られており、ちょっとした工夫で克服できるような簡単な測定ではないからである。

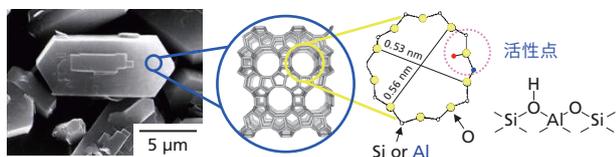


図2 H-ZSM-5 ゼオライトのSEM像と結晶構造、および活性点の構造

2. 固体触媒分野で遠赤外分光測定が難しい原因

FT-IRのシグナル光が透過するところに存在する固体触媒上の活性種（酸性OH基など）や吸着種の密度は、気体や液体試料のそれに比べてはるかに低い。そのため通常の中赤外領域の測定であっても、様々な工夫が必要である。それに加えて、遠赤外分光が難しいのは、用いられる光源の輝度が低いことと、遠赤外領域に最適な検知器そのものと、その稼働が非常に高価であることに由来する。例えば図3で比較したように^[14]、通常の熱励起光源は1127℃に加熱した際、中赤外領域に発光し、改良された光源においても遠赤外領域では微弱な発光となる。これを克服するために、固体表面種を遠赤外領域で観測するにはシンクロトロン光源が用いられてきた。放射光を用いると桁違いの輝度を得ることができるが、測定系、例えば雰囲気制御が可能な閉鎖真空系や温度可変セルなどを測定場所に設置、あるいは持ち込む必要があり、大掛かりになる。一方で検知器も、汎用的な半導体検知器（MCTやInSbなど）では十分な感度がなく、通常は熱励起型TGS検知器が用いられている。しかし、固体表面種の観測ではTGS検知器では感度が十分でないため、液体ヘリウムで冷却したGe:Cu検知器^[1]やSiポロメーター^[2]と呼ばれる高価な検知器が用いられている。また言うまでもなく、ポロメーター自身に加えて、液体ヘリウムでの冷却実験も非常に高価になる。

固体表面に遠赤外分光法が用いられたのは、先に述べた金属単結晶表面上の吸着COの系が最初で、観測にはシンクロトロン光源とポロメーター検知器が用いられている。一般に、金属表面にIR光を反射させる際に、入射角を非常に大きくすると吸収効率が劇的に上昇し、高感度で測定ができる（赤外反射吸収法：Infrared reflection absorption spectroscopy, IRAS）^[15,16]。このため、光が反射する数mm²の表面積に存在する数少ない分子を、感度良く測定することができる。遠赤

外分光法の場合は、この手法にさらに上記のセットアップを備える必要がある。したがって、平滑な金属表面とは異なり、特別な高感度を得る方法の存在しない粉体触媒上の吸着種の場合、遠赤外分光法の応用は困難に思われるが、ゼオライトのように表面積が桁違いに大きな多孔性物質の場合は、その限りではない。遠赤外分光法の観測対象になった最初のゼオライトは、Na型のZSM-5とモルデナイトの単結晶で^[17,18]、広域X線吸収微細構造（Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS）や理論計算と合わせて、構造解析が行なわれており^[17,19]、光源は様々だが、いずれの場合も検出器にはSiポロメーターが用いられている。

触媒研究を行う上で、固体表面と吸着分子の相互作用を直接観測することは、非常に本質的で魅力的なテーマである。したがって、特別な設備を用いずに、汎用性のあるFT-IRを用いて遠赤外分光を行うことを目的に、またそれが可能であることを示すために、本研究に取り組んだ結果を下記に紹介する。

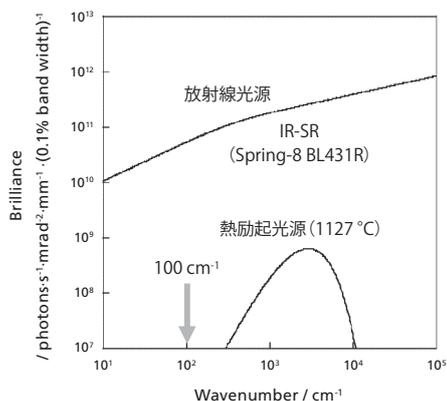


図3 放射光光源と熱励起光源の輝度の比較

3. In-situ 測定セットアップと測定条件

通常のFT-IR測定と同様に、5–100 mgの粉体触媒を直径20 mmのディスクに圧縮成型し、温度可変（-180 – 650℃）のIRセルの中心に設置した。セルは真空排気や各種吸着分子の導入が可能な系に繋がっており、測定前に加熱真空排気によって吸着水を除去した。中赤外分光では窓板にNaClやKBrを用いるが、遠赤外分光の場合、ポリエチレンの窓板を用いた。ポリエチレンの窓板は、加熱真空排気に耐える必要があるため一定の厚みを必要とするが、厚すぎると透過光量を減少させるため、2.0 mmを最適な厚みとした。なお、測定可能な温度範囲は、-100 – 400℃である。ビームスプリッターは5 μmのマイラーを、検出器にはPE-TGSを用い、4 cm⁻¹分解能で256回の積算を行なってスペクトルを得た。

4. アルカリイオン交換型FAUゼオライト (Y5.6)の遠赤外スペクトル

図4の一番下のスペクトルに示した様に、カチオンがプロトンの場合 (HY5.6ゼオライト)、中赤外スペクトルには酸性OH基の吸収が3547 cm⁻¹に観測され、遠赤外領域には何も吸収を示さない。(3640 cm⁻¹の吸収はゼオライト結晶の外表面に存在するシラノールSiOHのOH伸縮振動に帰属される。) HY5.6ゼオライトを各種アルカリイオン交換すると、H⁺はアルカリイオンに置換され、中赤外領域の吸収は消失する一方で、遠赤外領域にカチオンの質量によって異なる波数に吸収が観測される。赤外吸収のエネルギーは、質量 m_1 と m_2 からなる二原子分子の場合、下記のフックの法則に従って、換算質量 μ に応じてその波数がシフトする。ここで $\tilde{\nu}$ は振動数、 π は円周率、 k はバネ定数である。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

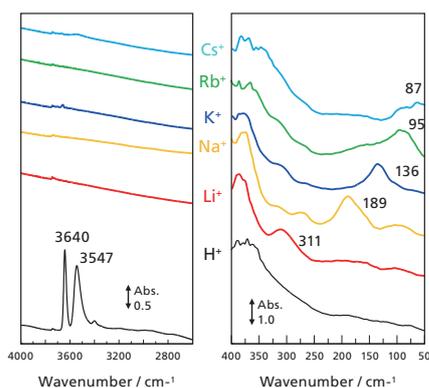


図4 アルカリ金属交換Y5.6 (FAU type) ゼオライトのfar-IRスペクトル

固体上の表面水酸基を例にとると、OH基がOD基に同位体交換した場合、格子酸素が固定されHあるいはDのみが振動に関わっていると仮定すると1.41⁻¹ (1/√2) となる。一方で格子酸素も自由に動くことのできる二原子分子として扱えば、同位体比は1.37⁻¹と算出される。ゼオライトの酸性OH基の場合、実測の振動波数はOH: 3547 cm⁻¹およびOD: 2688 cm⁻¹で、その比は1.32⁻¹と、予測された波数より低くなる。すなわち、換算質量の差が計算値より小さい (HやDの換算質量への寄与が小さい) ことがわかる。このことから、固体表面種の場合格子酸素と水素のみでなく、ゼオライト骨格の質量も若干関わっていると推測される。

図4で観られた振動数に、カチオンのみが振動していると仮定した際の質量依存性を当てはめると、Hから各イオンに交換した場合、それらの吸収は1370–313 cm⁻¹ (Li → Cs) と計算され、実測値とは大きく外れる。そこでHを除外しNa⁺を

基準としてフックの法則を当てはめた結果、格子酸素1つとアルカリ金属イオンの換算質量から計算した値よりもカチオン単独の質量で考えた場合に、実験結果と良い一致を示した^[13]。したがって、観測された吸収は、ゼオライト格子の静電場に置かれたアルカリ金属イオンが単独で振動している状態、すなわちカチオン振動と帰属するのが妥当である (図5)。

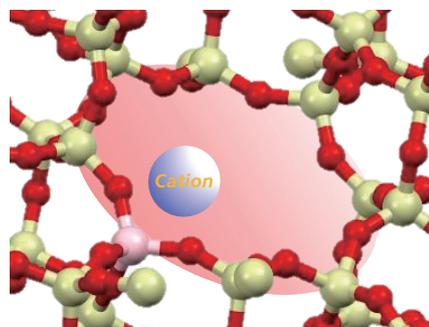


図5 ゼオライト格子の静電場でのカチオン振動

5. 異なる構造のゼオライトでのカチオン振動遠赤外スペクトル

次に、カチオンの種類を固定してゼオライトのトポロジー、すなわち細孔内の構造が異なるゼオライトについて検討した。図6に5種類のNa⁺交換型ゼオライトのカチオン振動を比較した。このうち、CHA型とFAU型はケージ (かご状の空間) を有する構造で、MFI型、*BEA型およびMOR型はチャンネルからなる構造を有している。カチオンの密度が多いほどスペクトルの観測がし易いため、Alの含有率の多い (Si/Al比の小さい) 試料を用いた。試料によって吸収の波数 (エネルギー) のみならずその数 (細かいことを言えば、ピーク幅や強度なども) も異なっているが、それらの違いについては議論できるだけの十分な測定結果が得られていないので、现阶段で深い考察をすることは難しい。なお、CHA型ゼオライトについてもカチオンの種類を変えて測定すると、図4に類似した結果が得られ、カチオンの質量 (m) についてFAU型と同様に(1/√ m)に一次の依存性を示した。したがって、FAU型に限らずゼオライト細孔内のカチオンは、近傍の格子酸素による静電場での点電荷振動であることが確認できた。また、カチオンの質量依存性 ((1/√ m)に対する振動波数の傾き) は、FAU型とCHA型ゼオライトで異なる結果となった。このことから、細孔構造が異なると、細孔を構成している格子が作る静電場の状態が異なり、結果として静電場とカチオンの相互作用、すなわちカチオン振動のエネルギー (波数) に違いが現れていると考察できる。

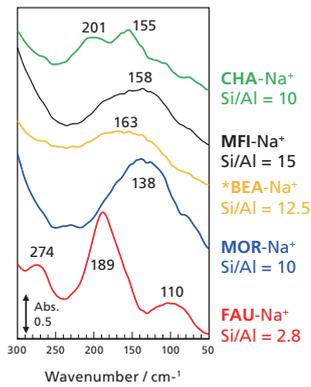


図6 Na⁺カチオン振動の骨格構造間での比較

6. 分子性カチオンのカチオン振動スペクトル

オン交換型ゼオライトに関しては、加熱排気によって吸着水を除去する操作を行ったが、いわゆるIn-situ測定によって積極的に観測場の雰囲気を変化させ、それに伴うスペクトル変化を追跡したものではない。そこで分子性カチオンを用いて、加熱真空排気によるカチオン種の分解・脱離や、その後の塩基性分子の吸着を行い、観られた吸収の同定を行った。図7にNH⁴⁺体のFAU型(Si/Al = 2.8)とCHA型(Si/Al = 10)ゼオライトを様々な条件で処理した際のスペクトル変化を示した。まず、NH⁴⁺-FAUゼオライトでは70℃排気後に176 cm⁻¹にアンモニウムカチオンによる吸収が観測されているが、真空排気下で250℃まで昇温すると、この吸収は消失した。NH⁴⁺型ゼオライトは加熱真空排気によりアンモニアが脱離し、アンモニウム型からプロトン型ゼオライトとなることから、中赤外分光法とアンモニアの昇温脱離法で確認されている。したがって、この温度で消失した吸収がアンモニウムカチオンへ帰属されることが確認された。ここへ少量のアンモニアを室温で導入すると、その導入量に応じて消失したピークが再観測され、最終的には元の状態が復元することで、上記帰属の検証を行うことができた。また、アンモニアが脱離した後にピリジンを導入すると、異なる波数(137 cm⁻¹)に吸収が現れることから、分子性カチオンの場合もアルカリカチオンと同様に、振動吸収が観測されることがわかった。

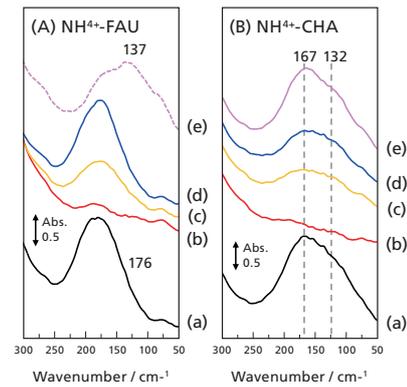


図7 NH⁴⁺型ゼオライト加熱排気処理およびNH₃の再吸着やピリジン吸着を行った際の遠赤外スペクトル

(A) (a) 70℃真空排気、(b) 250℃真空排気、(c) (b)にNH₃(135 Pa)を導入、(d) (b)にNH₃(540 Pa)を導入、(e) (b)にピリジン(500 Pa)を導入
(B) (a) 70℃真空排気、(b) 250℃真空排気、(c) (b)にNH₃(270 Pa)を導入、(d) (b)にNH₃(810 Pa)を導入、(e) (d)を100℃に昇温
NH₃の導入にはHeの希釈(27%)ガスを用い、スペクトルの測定はいずれも室温

次に細孔径の小さな(0.38 nm×0.38 nm)ケージ型細孔を有するCHA型ゼオライトについても同様の検討を行った(図7(B))。CHA型ゼオライトの場合も、70℃排気後で観られていた吸収(167 cm⁻¹と132 cm⁻¹)が250℃での真空排気により消失したが、室温でアンモニアを再導入しても完全に復活しなかった。一方で、導入したアンモニア存在下で100℃まで昇温するとスペクトルが復元した。これは、ゼオライト細孔の格子振動(pore mouth breathing)が100℃で熱励起され、実質的に細孔口径が広がったため、室温では細孔内に十分に入り切らなかったアンモニア分子が細孔内に存在する酸点(OH基)にアクセスできるようになり、元のNH⁴⁺-CHAゼオライトとなったためである。

7. ゼオライトの固体酸触媒としての特異性 (図8)

本稿で紹介したゼオライト細孔内のカチオン振動の観測から、「Al近傍に存在するカチオンがH⁺の場合は酸性OH基として共有結合を形成しているが、アルカリ金属交換型ゼオライトでは、アルカリ金属は格子全体の負電化によって安定化されている」という言い伝えを実証することができた。この結果とこれまでに観測してきたゼオライトの特性と合わせて、他の酸化物の酸塩基特性と比較する。まず、プロトン型ゼオライトについてCO₂をプローブとして格子酸素の塩基性を検討した結果、酸性OH基近傍のAlに結合した酸素には塩基性があることが分かっている^[12]。さらにいくつかの触媒反応が、酸性OHと塩基性格子酸素のブレンステッド酸塩基ペアサイトで進行することも報告されている^[8,9]。

このことは、金属酸化物表面で金属サイトと格子酸素がそれぞれルイス酸点とルイス塩基点のペアサイトを形成し、多数の触媒反応がこの活性点で協奏的に進行することと類似している。表面OH基の移動性に関しては、酸化物表面上の孤立したOH基がおよそ600℃以上に加熱すると、脱水を伴って減少していくという現象から、かなり高温にすると、酸化物の表面OH基は原子状水素あるいはプロトンとなって表面を移動していることがわかる。一方でゼオライトの場合、100℃以上の低い温度でプロトンが移動するが^[11]、これは格子酸素の負電荷が非局在化しやすく、「プロトンと骨格」という形の酸塩基対形成に起因していると考えられる。さらに、カチオン振動が室温でも観測されることも、ゼオライト上での負電荷の容易な非局在化を支持する結果となっている。通常の平坦な固体表面では、活性点同士の距離が離れているため電荷の非局在化はよほど温度を上げないと起こりにくいが、ゼオライトの様な特殊な細孔構造では、三次元空間的に観測すると活性点が密集しており、「広域にわたる電荷の非局在化」が起こりやすい。これが、ゼオライトが高い活性を示す（低い温度で反応が進行する）触媒であることの一因であると考察している。

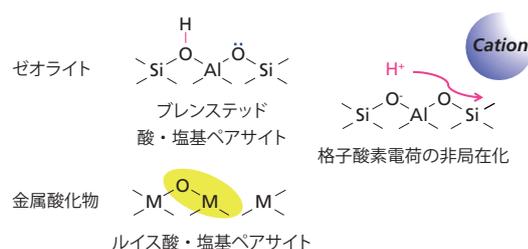


図8 酸化物固体触媒表面の活性点

8. おわりに

実験データをまとめると、あたかも簡単に結果が出るように見えるが、実際に研究を始めてから最初のスペクトルが測定できるまでには2年近くかかった。データに恵まれないこの研究のみに集中していると、測定者の精神衛生に良くないので、いくつかの研究を並行して進めてきた結果、他の酸塩基触媒と違って、ゼオライトがなぜ特殊なのか理解を深めることができたので、その考察を最後に記述させていただいた。遠赤外分光法を用いた研究では、まだ十分に結果が得られておらず、やり残した感は否めない。特に分子性カチオンは、質量に加えて分子内での電荷の位置も考慮しなくてはいけないため、観測結果の考察に難航した。多少心残りではあるが、今後遠赤外分光法測定が広がり、より多くの方が研究を進めてくれることを期待している。なお、本稿で解説しきれなかったカチオン振動の詳細な解析に興味のある方は、引用文献を参照してほしい。

参考文献

- [1] D. Hoge, M. Tüshaus, E. Schweizer, A. M. Bradshaw, The metal-carbon stretch in the vibrational spectrum of CO adsorbed on Pt (111), *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 151, 230-235.
- [2] I. J. Malik, M. Trenary, Infrared reflection-absorption study of the adsorbate-substrate stretch on Pt(111), *Surf. Sci.*, **1989**, 214, L237-L245.
- [3] C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, N. Salvalaggio, A. Zecchina, G. Bellussi, Acidic Properties of H-β Zeolite as probed by bases with proton affinity in the 118–204 kcal mol⁻¹ range: A FTIR investigation, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4740-4751.
- [4] J. N. Kondo, K. Domen and F. Wakabayashi, IR study of adsorption of olefins on deuterated ZSM-5, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2259-2262.
- [5] R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, IR observation of activated ether species on acidic OH groups on H-ZSM-5 zeolites, *Molecul. Catal.*, **2019**, 477, article number 110535.
- [6] J. N. Kondo, K. Domen and F. Wakabayashi, IR study of reaction of 2-butene adsorbed on deuterated ZSM-5 and mordenite, *Catal. Lett.*, **1998**, 53, 215-220.
- [7] H. Ishikawa, E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi and K. Domen, Stable dimerized alkoxy species of 2-methylpropene on mordenite zeolite studied by FT-IR, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5681-5686.
- [8] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo, Evidence for “carbene-like” intermediate during the reaction of methoxy species with light alkenes on H-ZSM-5, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1853-1856.
- [9] J. N. Kondo, H. Yamazaki, R. Osuga, T. Yokoi, T. Tatsumi, Mechanism of decomposition of surface ethoxy species to ethene and acidic OH groups on H-ZSM-5, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 2243-2246.
- [10] J. N. Kondo, H. Yamazaki, T. Yokoi, T. Tatsumi, Mechanisms of reactions of methoxy species with benzene and cyclohexane over H-ZSM-5 zeolites, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 3598-3602.
- [11] R. Osuga, T. Yokoi, K. Doitomi, H. Hirao, J. N. Kondo, IR investigation of dynamic behavior of Brønsted acid sites on zeolites at high temperatures, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 25411-25420.
- [12] R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, Probing the basicity of lattice oxygen on H-form zeolites using CO₂, *J. Catal.*, **2019**, 371, 291-297.
- [13] R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, In-situ far-IR study of vibrations between zeolite frameworks and metallic or molecular cations, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2020**, 305, 110345.
- [14] Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Haruyama, S. Matsui, T. Moriwaki, T. Kinoshita, Development of scattering near-field optical microspectroscopy apparatus using an infrared synchrotron radiation source, *Opt. Commun.*, **2012**, 285, 2212-2217.
- [15] F. M. Hoffmann, Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules, *Surf. Sci. Rep.*, **1983**, 3, 107-192.
- [16] Y. J. Chabal, Surface infrared spectroscopy, *Surf. Sci. Rep.*, **1988**, 8, 211-357.
- [17] H. Esemann, H. Förster, E. Geidel, K. Krause, Exploring cation siting in zeolite ZSM-5 by infrared spectroscopy, EXAFS and computer simulations, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 321-329.
- [18] Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Nakano, Y. Nozue, Far infrared microscopy of zeolite MOR single crystal, *Infrared Phys. Technol.* **2006**, 49, 78-81.
- [19] H. Esemann, H. Förster, Joint X-ray absorption and far infrared spectroscopic studies on zeolite surfaces – exchange and siting of copper ions and their redox behavior during NO decomposition in zeolite ZSM-5, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 482-483, 7-11.

赤外顕微鏡の検出器

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット
和久田 真也

1. はじめに

当社赤外顕微鏡は2022年11月に赤外ラマン顕微鏡 AIRsight、2023年2月に赤外顕微鏡 AIM-9000の後継機となるAIMsightをリリースしました(図1参照)。それぞれの顕微鏡では、赤外測定用の標準検出器としてタイプII超格子赤外線検出素子(Type II Super Lattice Infrared Detector:T2SL)という量子型赤外検出器を採用しています。T2SL検出器は赤外顕微鏡で必要とされる微小領域測定において、液体窒素を使って素子を冷却し、赤外光の光量変化を高感度に検出することができる検出器です。微小領域を高感度よく測定するためには必要な検出器と言えますが、近年では液体窒素を密室で使用した場合、気化した窒素ガスによる酸欠リスクや、使用者の皮膚に触れると重度の低温火傷や凍傷を引き起こす可能性が指摘されることもあり、液体窒素の使用に抵抗感を持たれるケースが多くなっています。そのため、2025年1月には液体窒素が不要、かつ最小25 μm 程度の微小領域測定が可能な電子冷却MCT検出器(Thermoelectrically Cooled Mercury Cadmium Telluride Detector:TEC MCT)をオプションとしてラインナップに追加しました。今回は、これら2つの検出器に関して、それぞれの特長をご紹介します。なお、これらの検出器以外にも、室温で400 cm^{-1} までの測定が可能である室温検出器(DLATGS)もオプションをご用意しております。

2. T2SL 検出器

T2SL検出器は、ヒ化インジウム(InAs)とアンチモン化ガリウム(GaSb)の薄膜をそれぞれ数nmの厚さで交互に2,000層以上積層し、「超格子」と呼ばれる構造を有した赤外測定用の量子型検出器です。このT2SL検出器の特長な構造により、カットオフ波長は14.5 μm (690 cm^{-1})帯まで広がり、さらに微小領域での測定に有効な感度を実現しました。また、T2SL検出器には、欧州連合(EU)のRoHS(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)指令によって規制される水銀やカドミウムが含まれておらず、赤外顕微鏡用検出器として一般的に使用されており、これらの有害物質を含んでいる水銀カドミウムテルル(MCT)検出器の代替検出器として期待されています。



図1 AIRsight(左)とAIMsight(右)の外観(FTIR本体は両方ともIRXross)

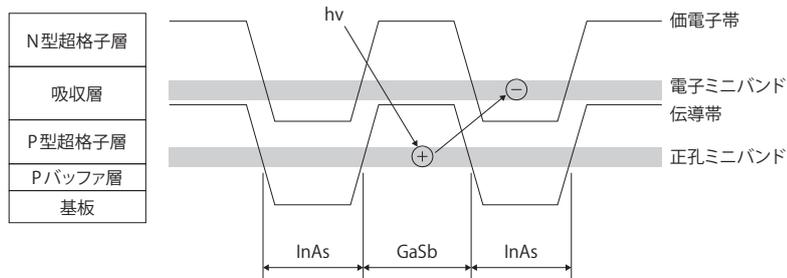


図2 超格子構造の断面イメージとエネルギー準位

図2には、超格子構造の断面イメージとエネルギー準位を示します。

T2SL 検出器では、InAsとGaSbの薄膜を交互に積み重ねることで、バルク結晶には存在しないエネルギー帯（電子ミニバンド／正孔ミニバンド）が形成されます。このエネルギー位置を制御することで、より狭いバンドギャップを実現することができます。例えば、同じ化合物半導体受光素子であるInAsSbでも、In、As、Sbの組成比を変えることでバンドギャップが変わり、その結果カットオフ波長を変えることができます。しかしながら、バンドギャップを狭くすることでカットオフ波長は広がりますが、同時に熱励起も増えることで暗電流が増加し、ノイズの要因となります。この結果、InAsSb検出器の場合には、カットオフ波長は12 μm (833 cm⁻¹) 帯までしか広がらず、赤外顕微鏡で使用するには不十分でした。しかし、T2SL 検出器では、バンドギャップを狭くしても、図2に示した電子ミニバンド／正孔ミニバンドを形成したバンド構造により、正孔と電子の再結合速度を制御できるため、ノイズの要因となる熱励起の増加による暗電流を抑制することができます。これにより、T2SL 検出器では、カットオフ波長を14.5 μm 帯まで広げることが可能となり、加えて、赤外顕微鏡で必要な高い信号対雑音比 (S/N) を実現することができました (MCT 検出器と同程度のS/N)。

さらに、T2SL 検出器には、MCT 検出器と比較すると直線性が優れているという特長もあります。光導電型MCT 検出器は、キャリア（電子・正孔対）の変化による電気伝導度の変化を読み取っているため、キャリアの再結合や移動の影響を受けやすく、直線性が失われやすい検出器でした。しかし、光起電力型T2SL 検出器では、キャリアの発生による電流の変化を直接受け取っており、さらに超格子構造を有しているため、このキャリアの再結合プロセスが制御され、直線性を高く保つことが可能となりました。

具体事例として、異なった2種類の検出器 (T2SLとMCT) を用い、6 μmのPET (ポリエチレンテレフタレート) のフィルムを1～7枚まで重ねて透過測定を行いました。測定条件は表1の通りです。

表1 測定条件

検出器：装置	T2SL：IRXross、AIMsight MCT：IRTracer-100、AIM-9000
測定モード	透過
アパーチャ	50×50 μm
分解能	8 cm ⁻¹
積算回数	45回
アボダイズ関数	SqrTriangle
検出器	T2SL、MCT

IRXross / AIMsight (T2SL 検出器) で得られた赤外スペクトルを図3、IRTracer-100 / AIM-9000 (MCT 検出器) で得られた赤外スペクトルを図4に示します。

芳香族エステル由来のC-O伸縮振動 (1,240 cm⁻¹) の非常に強い吸収に着目すると、MCT 検出器ではピークトップが Abs=1.5 強を超えた付近から飽和していることがわかります。MCT 検出器は多くの光が入ると出力が飽和するため、吸光度が濃度に比例しなくなります。一方、T2SL 検出器では Abs=2.5 近くまで吸光度が伸びて、より正確にピークを捉えていることがわかります。

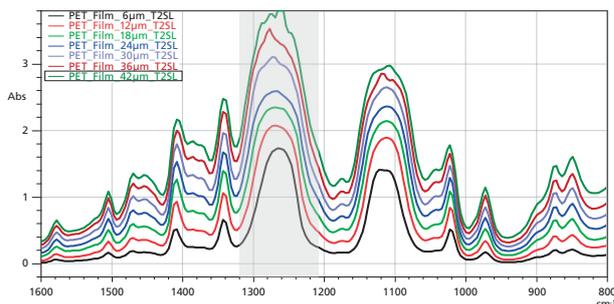


図3 IRXross / AIMsight (T2SL 検出器) での測定
6 μm 厚のPETフィルム (1～7枚まで重ねて透過測定) の赤外スペクトル

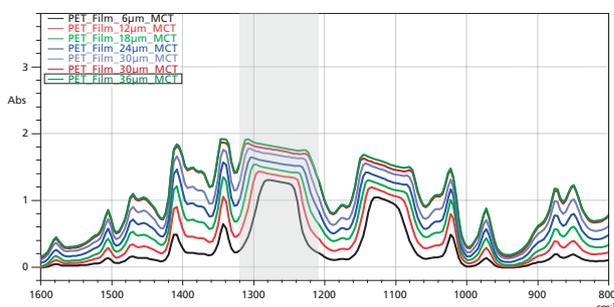


図4 IRTracer-100 / AIM-9000 (MCT 検出器) での測定
6 μm 厚のPETフィルム (1～7枚まで重ねて透過測定) の赤外スペクトル

また、もう少し弱い、結晶性のPET特有のピーク ($1,340\text{ cm}^{-1}$) に着目し、重ねた枚数 (厚み) に対する直線性を確認しました。該当ピークのピーク高さを使って、1次の多点検量線法により検量線を計算しました (ベースライン補正なし、原点を使用しない)。得られたT2SL 検出器およびMCT 検出器の検量線を図5に示します。T2SL 検出器では、 $42\text{ }\mu\text{m}$ 厚 (フィルム7枚) までの透過測定において、相関係数 $r^2 = 0.994$ と高い相関を示していることがわかります。一方で、MCT 検出器では、厚みが $24\text{ }\mu\text{m}$ (フィルム4枚) を超えると、著しく直線性が失われることもわかりました。

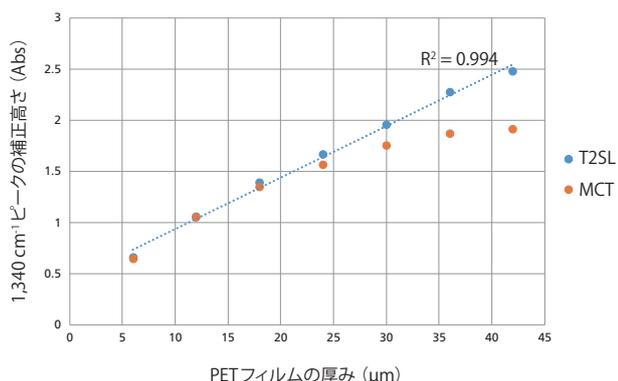


図5 PETフィルムの厚みを変えた場合における $1,340\text{ cm}^{-1}$ ピークの補正高さ

一般的に、透過法や反射法では得られるピーク強度は試料の厚みに比例しますが、前述したように、多くの光が入った場合にはMCT 検出器の直線性はT2SL 検出器の直線性と比較すると低く、吸光度 $\text{Abs}=1.5$ 強でピークが飽和していると思われます。

以上のように、T2SL 検出器はMCT 検出器と比較すると、より広い濃度範囲 (もしくは厚み範囲) で飽和なく良好なデータ取得が可能となる利点があります。

3. TEC MCT 検出器

赤外顕微鏡は微小な領域の測定をするために、一般的には液体窒素で冷却するタイプのより高感度な赤外検出器を使用します。しかし近年では、設備として液体窒素を使用できないケースや、安全面から液体窒素の使用に抵抗感を持たれるケースが多くなっています。当社は赤外顕微鏡のオプション検出器として、液体窒素を使用しないDLATGS 検出器をラインナップしておりますが、その検出下限サイズは $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、より微小な領域を液体窒素レスで測定したいというご要望に対し、感度が不十分でした。そこで今回、新しいオプション検出器として量子型のTEC MCT 検出器をラインナップに追加しました。

TEC MCT 検出器はCANパッケージタイプの検出器素子の内部に多段のペルチェ素子を内蔵し、当社設計の温調回路にて一定温度に制御しています。また、検出器素子の中に熱伝導率の低い不活性ガスを封入し、結露などによる測定不良を防いでいます。このTEC MCT 検出器は光導電型であり、前述のキャリア (電子・正孔対) の変化による電気伝導度の変化を抵抗の変化として読み取っています。抵抗の変化を読み取るには、バイアス電流を流して電圧を読み取りますが、このバイアス電流はMCT 検出器が十分に冷却されていない時に印加すると、MCT 検出器が故障する要因となります。そこで、当社システムでは温調温度を常に監視し、この温度が適切な温度で安定した場合のみバイアス電流を流すように設計しています。通常の実験室環境では、赤外顕微鏡の電源を投入してから1分以内で温調温度が安定するため、電源投入からすぐに赤外顕微鏡を使用することが可能です。

また、TEC MCT 検出器の特長として、検出器面にレンズをモールドして、検出器の見かけの面積を増加させ、実際の検出器面積を小さく設計できている点があります。見かけ上の検出器面積は 1 mm 角のタイプを採用していますが、実際の検出器面積はこの約 $1/11$ になります。一般的に検出器の比検出能力は D^* 値で定義されていて、「FTIR TALK LETTER Vol. 13 赤外検出器の使い方 -MCT 検出器-」でも記載した通り、下記の式で示されます。 D^* 値が高いほど感度が良くなりますが、下記の式の通り、 D^* 値は検出器面積に反比例するため、検出器面積が小さい方が有利となります。

$$D^* = \frac{(S/N_V) \times (\Delta f)^{1/2}}{P \times A^{1/2}}$$

SV: 信号出力 (電圧) [V]、P: 入射エネルギー [$\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$]、
A: 検出素子受光面積 [cm^2]、
NV: ノイズ出力 (電圧) [V]、 Δf : 雑音帯域幅 [Hz]

赤外顕微鏡シリーズの各検出器の透過測定における測定可能な試料サイズ、S/N、測定可能波数範囲を表2に示します。

表2 赤外顕微鏡シリーズの各検出器

対象装置	検出器		液体窒素	透過測定可能な対象物のサイズ	S/N	測定可能波数範囲
AIMsight AIRsight	標準	T2SL	必要	～ 10 μm	30,000:1	5,000～700 cm ⁻¹
	オプション	TEC MCT	不要	～ 25 μm	2,000:1	
DLATGS		～ 100 μm		100:1	4,600～400 cm ⁻¹	

具体事例として、上述した3検出器において、同一試料を測定した事例をご紹介します。試料は珪酸マグネシウム (TALC) を含有したポリプロピレン系自動車バンパー用の樹脂です。試料をダイヤモンドセル上にサンプリングして圧延し、表3の測定条件で透過測定し、得られた赤外スペクトルを図6に示します。

表3 測定条件

装置	IRTracer-100、AIMsight
測定モード	透過
アパーチャ	25×25 μm
分解能	8 cm ⁻¹
積算回数	20回 (T2SL) 500回 (TEC MCT、DLATGS)
アポダイズ関数	Happ-Genzel
検出器	T2SL、TEC MCT、DLATGS

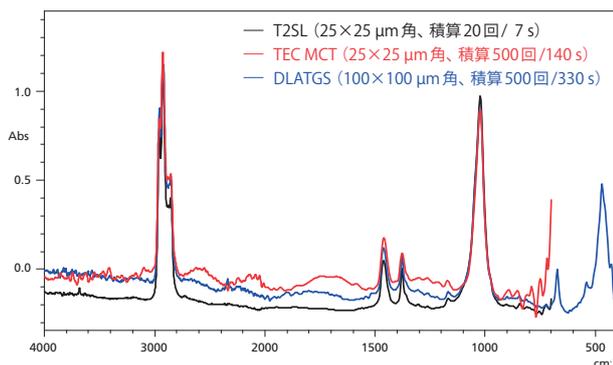


図6 珪酸マグネシウム (TALC) を含有したポリプロピレン系自動車バンパー用樹脂の赤外スペクトル (T2SL検出器：黒線、TEC MCT検出器：赤線、DLATGS検出器：青線)

T2SL検出器とTEC MCT検出器のデータを比較すると、T2SL検出器では短時間でノイズの少ないデータが取得できることがわかります。しかし、TEC MCTでも25×25 μmという微小領域において、十分定性可能なデータ取得が可能であることもわかります。

TEC MCT検出器とDLATGS検出器のデータを比較すると、同じ積算回数でも測定時間が異なっていることがわかります。これは、DLATGS検出器には検出器自体に周波数特性があるため、量子型であるT2SL検出器やTEC MCT検出器より遅いスキャン速度を設定する必要があるためです。また、T2SL検出器やTEC MCT検出器ほど微小領域での測定はできませんが、400 cm⁻¹までの波数範囲での測定が可能で、一部の無機化合物の定性が可能となります。

分析目的に応じた検出器の選択をお願いします。

4. まとめ

今回は、当社赤外顕微鏡の新しい赤外検出器として、液体窒素冷却式のT2SL検出器と、液体窒素を使用しない電子冷却式のMCT検出器をご紹介します。赤外顕微鏡測定における検出器選択の一助になれば幸いです。ぜひこれらの検出器を搭載した当社赤外顕微鏡AIMsightおよび赤外ラマン顕微鏡AIRsightをご活用ください。

参考文献

- [1] 川根航、丸山かれん、“電子冷却MCT検出器の微小領域における感度と分析事例のご紹介”、島津アプリケーションニュース 01-00826-JP (初版：2025年1月)

赤外スペクトル解析のポイント —カルボニル編（前編）—

分析計測事業部 Solutions COE
丹下 祥之

1. はじめに

前号 (FTIR TALK LETTER Vol.43) では、脂肪族不飽和炭化水素 (オレフィン) と芳香族について、赤外スペクトル解析のポイントをご紹介しました。また応用編として、ブタジエンゴムの赤外スペクトルからシス型とトランス型の違いを確認する方法を取り上げました。今回は、カルボニル編 (前

編) として、C=O 伸縮振動について解説します。C=O 伸縮振動は隣接位した官能基の影響などによりピークシフトしやすいことが知られていますが、カルボニル基周囲の分子構造と C=O 伸縮振動のピーク位置の関係について様々な具体例をご紹介します。

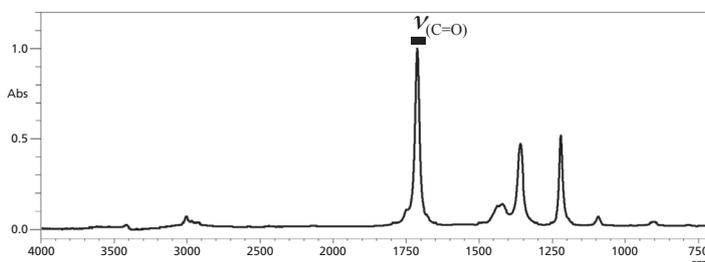
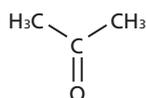
2. C=O 伸縮振動の赤外吸収

カルボニル基の有無は、取得した赤外スペクトルを見ると容易に判断することができます。これは、C=O 伸縮振動の赤外吸収が大きいことと、同じ波数範囲に他の官能基の赤外

吸収がほとんど現れないことに起因します。図 1 にカルボニル基を有するいくつかの分子の赤外スペクトルを示します。

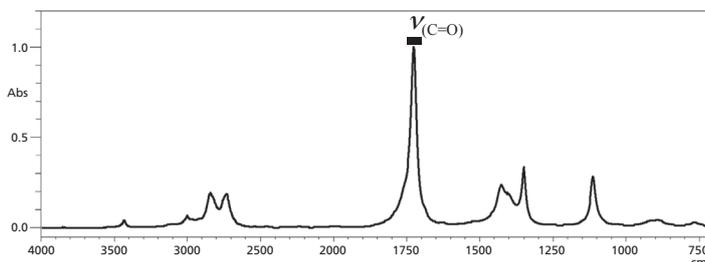
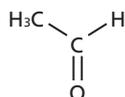
① ケトン

: 1,725~1,705 cm⁻¹
アセトン



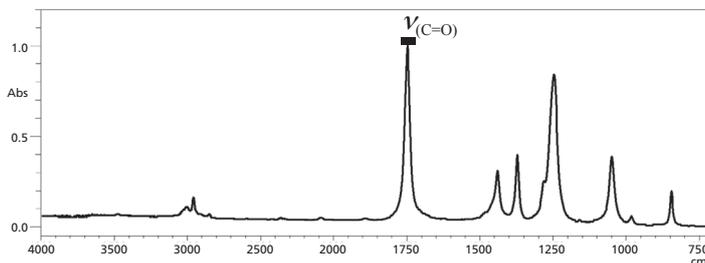
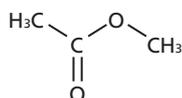
② アルデヒド

: 1,740~1,720 cm⁻¹
アセトアルデヒド

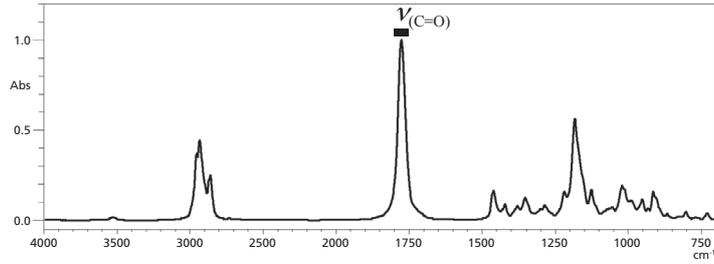
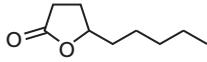


③ 鎖状エステル

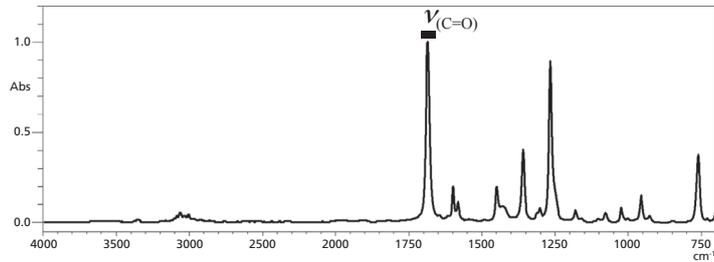
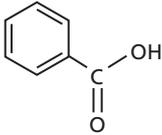
: 1,750~1,735 cm⁻¹
酢酸メチル



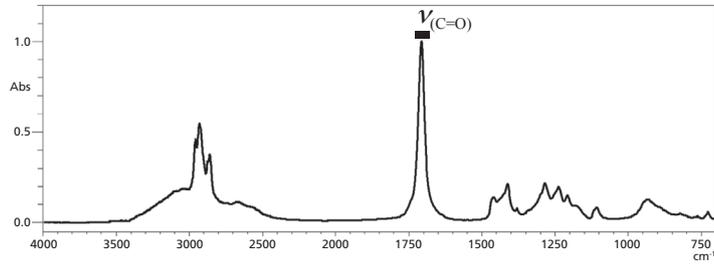
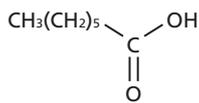
- ④ **ラクトン**
(環状エステル)
: 1,795~1,760 cm^{-1}
 γ -ノナラクトン



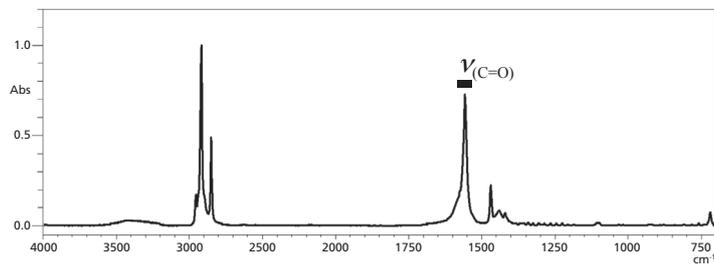
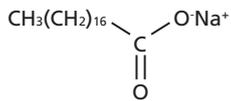
- ⑤ **共役系**
: 1,700~1,670 cm^{-1}
アセトフェノン



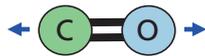
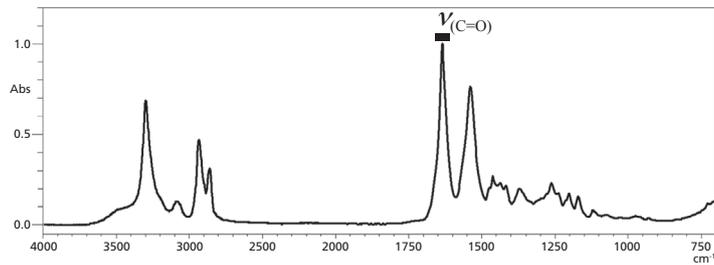
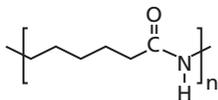
- ⑥ **カルボン酸**
: 1,720~1,680 cm^{-1}
ヘプタン酸



- ⑦ **カルボン酸塩**
: 1,650~1,540 cm^{-1}
1,450~1,360 cm^{-1}
ステアリン酸 Na



- ⑧ **アミド**
: 1,695~1,630 cm^{-1}
ポリアミド



伸縮振動 (ν)

図1 カルボニル基を持つ化合物の赤外スペクトル^[1]

3. 隣接位の構造によるC=O伸縮振動のピーク位置

カルボニル基は隣接した官能基の影響によってピーク位置がシフトします。ここでは、隣接した官能基の質量と結合角、誘起効果と共鳴効果によるシフト事例をご紹介します。

● 質量による影響

：① ケトン vs ② アルデヒド

質量によるピーク位置のシフトについては、水素と重水素を比較して説明されることが多く、質量が重いほどピーク位置は低波数側にシフトすることが知られています。この現象は、カルボニル基の隣接位についても影響する場合があります。具体例として、ケトン的一种であるアセトンとアセトアルデヒドの赤外スペクトルを比較しました(図2参照)。図2より、アセトンのC=O伸縮振動由来のピーク位置はアセトアルデヒドよりも低波数側に現れることが確認できますが、このピーク位置の違いは、カルボニル基の隣接位にある官能基が質量1である水素(-H)であるのか、質量15であるメチル基(-CH₃)であるのかによるものです^[1]。

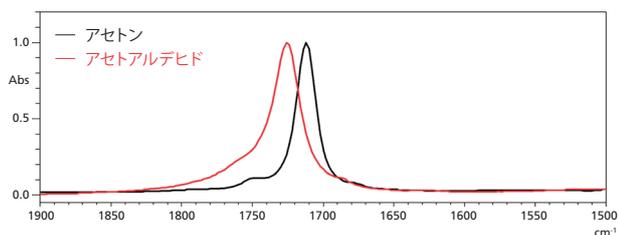


図2 アセトンとアセトアルデヒドのC=O伸縮振動に由来したピーク

● 結合角による影響

：③ 鎖状エステル vs ④ ラクトン(環状エステル)

環状ケトンにおいて、シクロ環を形成する炭素数が少なくなるとC=O伸縮振動が高波数側にシフトすることが知られています。これは、カルボニル基をもつ炭素のsp²混成軌道に歪みが生じることが原因です^[2]。具体的には、通常120°であるsp²混成軌道の結合角はシクロ環の炭素数減少により大きくなり、この結果として混成軌道に歪みが生じ^[3]、ピーク位置が高波数側にシフトします。なお、混成軌道に歪みが生じる場合にも、カルボニル基の二重結合の結合定数は変化しない、とされています^[4]。

図3には、シクロ環の炭素数が異なった環状ケトンとC=O伸縮振動のピーク位置をまとめました。C-C=Oの結合角が大きくなるにつれてC=O伸縮振動のピーク位置が高波数側にシフトすることがわかります。

図4では鎖状エステルとラクトン(環状エステル)のC=O伸縮振動のピーク位置を比較しました。環状ケトンと同様に、結合角の大きいラクトンの方が高波数側にピークがシフトしていることがわかります。

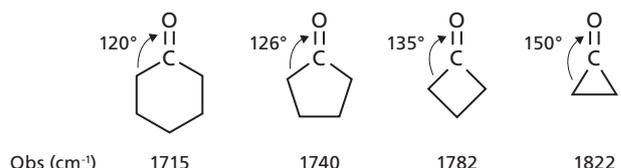


図3 結合角とC=O伸縮振動に由来したピーク位置の関係^[1]

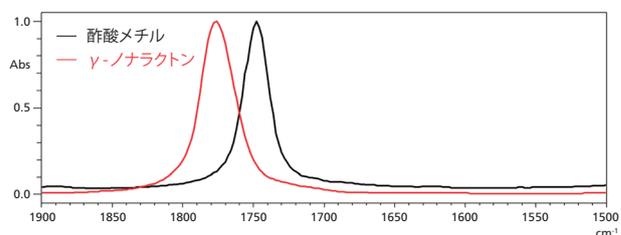


図4 酢酸メチルとγ-ノナラク톤のC=O伸縮振動に由来したピーク

● 誘起効果(Inductive Effect, I効果)による影響

：① ケトン vs ③ 鎖状エステル

カルボニル基は炭素原子と酸素原子が結合力の強いσ結合と弱いπ結合とで結合されています。通常、π結合を構成しているπ電子は電気陰性度の大きい酸素原子側に引き寄せられ、本来の二重結合よりも結合の弱い状態になります(図5参照)。

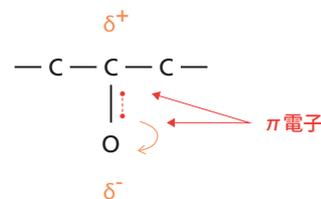


図5 カルボニル基のπ電子状態

しかし、酸素原子と結合している炭素原子にハロゲンや酸素原子など、電気陰性度の高い原子が結合した場合、電気陰性度の高い原子がπ電子の位置の偏りを緩和して、C=O伸縮振動の結合定数を高めます(図6参照)。これを誘起効果(I効果)と言います。

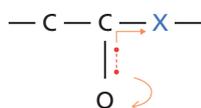


図6 隣接位(X)に電気陰性度の高い原子が結合した場合におけるカルボニル基のπ電子状態

誘起効果によって、カルボニル基の結合定数が高くなると、C=O伸縮振動のピーク位置は高波数側にシフトします。図7では、ケトンとエステルのC=O伸縮振動のピーク位置を比較しました。隣接位に酸素原子を持つエステルの方が、I効果により高波数側にシフトしていることがわかります。

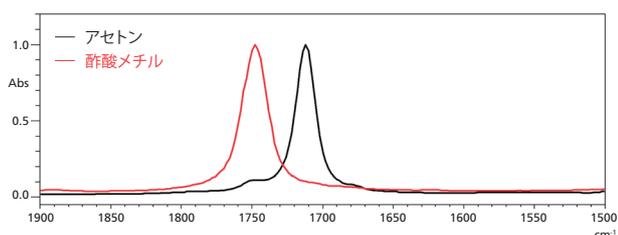


図7 アセトンと酢酸メチルのC=O伸縮振動に由来したピーク

● 共鳴効果 (Mesomeric Effect, M効果) による影響

：① ケトン vs ⑤ 共役系、⑦ カルボン酸塩、⑧ アミド

カルボニル基の隣接位に共役系を持つ場合や非共有電子対を持つ電子供与性の原子が存在する場合には、C=O伸縮振動のピーク位置は低波数側にシフトします。

共役系を持つ隣接位構造として、フェニル基やビニル基が挙げられます。図8にアセトフェノンの例を示します。π結合を繋ぎ変えた構造と共鳴することで、C=Oの結合定数が低下します。

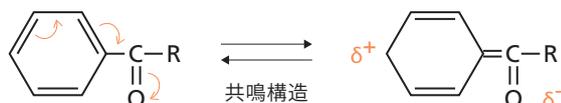


図8 アセトフェノンにおける共鳴

隣接位に非共有電子対を持つ原子が存在するとき、カルボニル基を形成する酸素原子に非共有電子対を受け渡すことでC=Oの結合定数が低下し、C=O伸縮振動のピーク位置は低波数側にシフトします。アミド結合では、隣接位の窒素原子がI効果をもたらすため、C=O伸縮振動のピーク位置は大きく低波数側にシフトします(図9参照)。



図9 アミドにおける共鳴

ハロゲン原子や酸素原子も非共有電子対を持ちますが、ともに電気陰性度が高くプラスに帯電しにくいいため、M効果よりもI効果の方が支配的となります。ただし、カルボン酸塩についてはカルボニル基と等しい位置に酸素原子が存在するため、共鳴効果によるC=O伸縮振動のピーク位置は低波数側にシフトします(図10参照)。

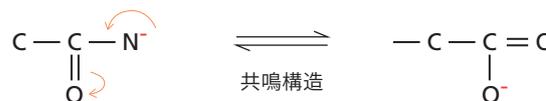


図10 カルボン酸塩における共鳴

図11では、ケトンと共役系、アミド、カルボン酸塩のC=O伸縮振動のピーク位置を比較しました。いずれの構造でも、共鳴効果の影響でケトンと比べて低波数側にC=O伸縮振動由来のピークが現れることが確認できます。

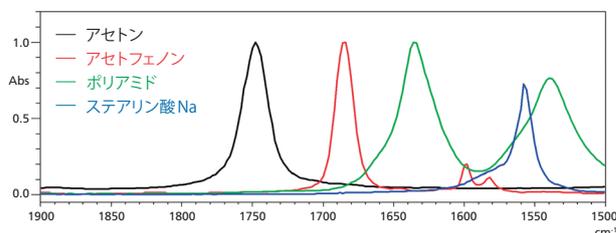


図11 アセトン、アセトフェノン、ポリアミド、ステアリン酸NaのC=O伸縮振動に由来したピーク

4. まとめ

今回はカルボニル基を有するいくつかの分子のC=O伸縮振動のピーク位置について解説しました。

- C=O伸縮振動は他の官能基のピークと重ならず明瞭に確認できる場合が多い。
- カルボニル基の隣接位の構造や原子によってC=O伸縮振動に由来したピークはシフトする。
- ピークシフトの原因として、隣接位構造の質量、結合角、誘起効果、共鳴効果が挙げられる。

今回はC=O伸縮振動のピーク位置に内容を絞って解説しましたが、次回は、カルボニル基を有するいくつかの分子について、他の官能基由来のピークも含めて判別する、赤外スペクトルの実践的な解析方法をご紹介します。

参考文献

- [1] Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier (2011)
- [2] 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三, 「実例を中心とした赤外吸収スペクトル法 - 基礎と応用 -」, 廣川書店 (1964)
- [3] Bellamy, Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, (1958)
- [4] N. B. Colthup and M. K. Orloff, Chem. Phys. Lett. 19, 298 (1973)

赤外顕微鏡 AIMsight & 赤外ラマン顕微鏡 AIRsight

新機能

液体窒素不要！

微小物の赤外顕微測定が可能な新検出器

新オプション 電子冷却MCT検出器 (TEC MCT)

赤外顕微鏡 AIMsight および赤外ラマン顕微鏡 AIRsight に電子冷却 MCT 検出器 (TEC MCT) を搭載することによって、液体窒素を使わずに赤外スペクトルを取得することができます。必要に応じて標準検出器 (T2SL) *1 と TEC MCT を切り替えて測定することができます。

*1: T2SL を使用する場合には液体窒素が必要です。



フーリエ変換赤外分光光度計
IRXross

赤外ラマン顕微鏡
AIRsight

3つの検出器の特長

分析の用途に合わせて最適な検出器をご使用ください。なお、25 μm 以下の微小部を測定する場合には T2SL *1 をご使用ください。また、400 cm^{-1} までの波数範囲でデータ取得する場合のために、DLATGS *2、*3 もご用意しています。

検出器	T2SL *1	TEC MCT *2	DLATGS *3,4
標準/オプション	標準	オプション	オプション
適した測定サイズ	10×10 μm □ 以上	25×25 μm □ 以上	100×100 μm □ 以上 *4
液体窒素	必要	不要	不要
測定波数範囲	5,000–700 cm^{-1}	5,000–700 cm^{-1}	4,600–400 cm^{-1}

*1: T2SL を使用する場合には液体窒素が必要です。

*2: TEC MCT と DLATGS は同時搭載できません。

*3: DLATGS は幅広い波数範囲で測定が可能ですが、T2SL や TEC MCT と比較して大幅に感度が劣ります。

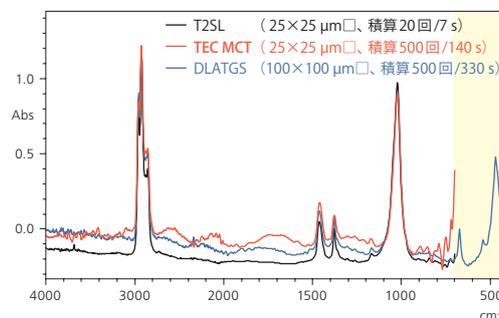
*4: 透過法/反射法における測定可能サイズです。

電子冷却MCT検出器 (TEC MCT) を用いた分析事例

ポリプロピレン系 (TALC 含有) 自動車バンパー用の樹脂を3種類の検出器で測定した赤外スペクトルです。試料をダイヤモンドセル上にサンプリングし、T2SL および TEC MCT では 25×25 μm □、DLATGS では 100×100 μm □ のアパーチャサイズで測定しました。

TEC MCT では、液体窒素を使用せず、微小部におけるノイズが少ない赤外スペクトルを取得できることがわかりました。なお、DLATGS は感度が低いいため、T2SL および TEC MCT ほどアパーチャを絞って分析することは困難ですが、低波数側 (~ 400 cm^{-1}) まで測定できるメリットがあります。

透過法の他にも、反射法、ATR 法 (オプション) で分析できます。



本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していません。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ

